

Halleffekt und Elektronen-Konfiguration der Edelmetalle

Justi, Eduard
Kohler, Max

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 3, 1951, S. 44-48



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Halleffekt und Elektronen-Konfiguration der Edelmetalle*)

Von E. Justi und M. Kohler

Mit 1 Abbildung

Abstract: In some previously published papers the present authors have reported new precise measurements of the hitherto unknown Hall coefficients of Nb (Cb), Re, Ru, Rh, Ir and new values for Cu, Ag, Au. These coefficients show a monotonic change from high positive to high negative values with increasing atomic number in each period of the periodic system. These results can be explained satisfactorily in terms of an two band-model according to Mott. The quantitative evaluation of the measured values by our formulae gives some results for the different configuration of electrons in the free and the crystalline state of these metals. The abnormally high positive A_H -values of Re and Ru can be explained by the assumption, that even holes in the upper band act as defect-electrons.

In vorangegangenen Veröffentlichungen haben wir über Messungen der bisher unbekannten Hallkonstante A_H von Nb¹⁾, Re²⁾, Ru³⁾, Rh⁴⁾ und Ir⁵⁾ berichtet, wobei auch neue Meßwerte für die Hallkonstante von Ag und Au mitgeteilt wurden; diese Messungen wurden mit Gleichstrom in Magnetfeldern bis zu 40000 Gauß ausgeführt und durch exakte Kompensation der Hallspannung dafür Sorge getragen, daß kein Hallstrom fließen und über den Ettinghausen-Effekt Abweichungen vom isothermen Halleffekt in Richtung des adiabatischen Effektes verursachen konnte. Diese Messungen zeigten erhebliche Streuungen für verschiedene Metallproben, weshalb auf die Reinheit der untersuchten Folien besonders geachtet wurde.

Wie die Abb.1 — bei der auch bereits bekannte Meßergebnisse für Pd⁶⁾ eingefügt sind — erkennen läßt, besteht ein ganz regelmäßiger monotoner Gang der Hallkonstanten von sehr großen positiven zu sehr großen negativen Zahlenwerten von A_H , wenn man sich innerhalb der 3. bzw. 4. Periode des Systems von niedrigeren zu höheren Ordnungszahlen bewegt.

Diese auffallenden Gesetzmäßigkeiten, die in Tabelle 1 mit anderen interessierenden Daten zusammengestellt sind, sollen nachfolgend an Hand des 2-Bänder-Modelles der Übergangsmetalle diskutiert werden, das wesentliche Folgerungen über die Elektronen-Konfiguration dieser Stoffe im festen Zu-

Metall	„Ma“	Ru	Rh	Pd ⁶⁾	Ag ⁸⁾	Re ⁷⁾	Os	Ir	Pt ⁹⁾	Au ¹⁰⁾
Z	43	44	45	46	47	75	76	77	78	79
n_s	1	1	1	0	1	2	2	2	2	1
n_d	4	3	2	0	0	5	4	3	2	0
$10^6 A_H$?	+2200	+330	-680	-871	+3150	?	+318	-244	-819

*) Herrn Prof. Dr. W. Schottky zum 65. Geburtstag gewidmet.

stande zu liefern vermag. Ausgangspunkt dieser Diskussion ist die Anordnung der Valenzelektronen der freien Atome, wie sie aus spektroskopischen Daten bekannt ist. In der Tabelle 1 ist Z die Ordnungszahl, n_s die Anzahl der s -Elek-

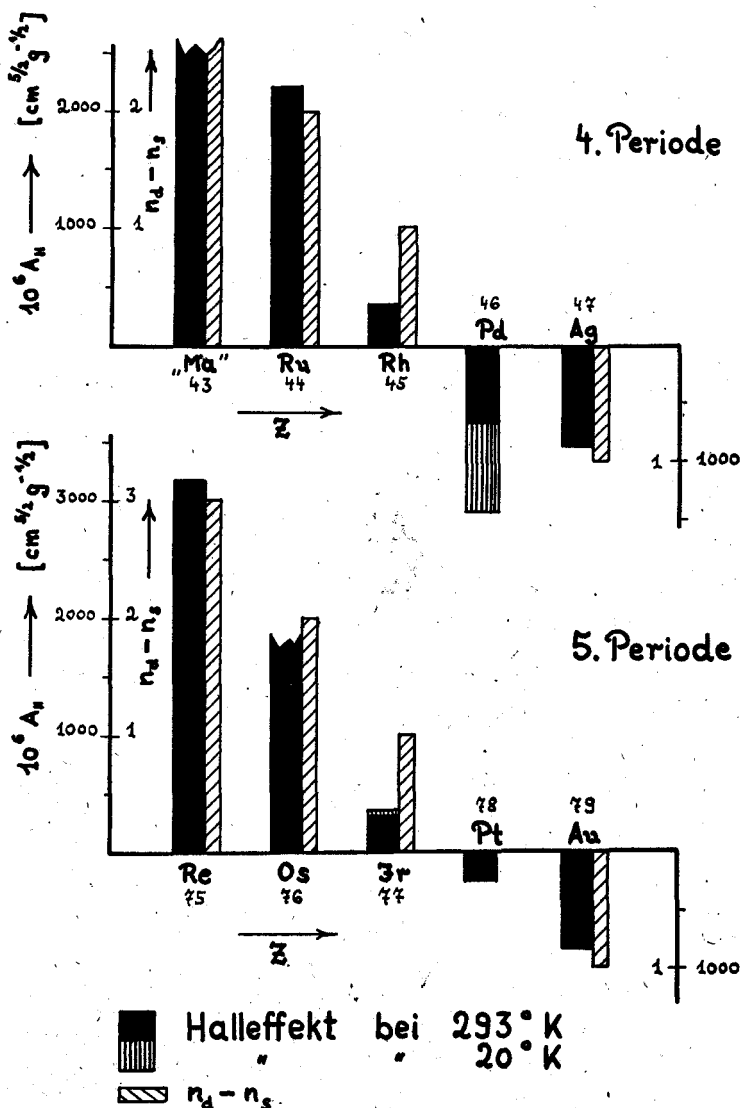


Abb. 1. Elektronen-Besetzungszahlen n_d, n_s freier Atome und Hall-Koeffizienten $10^6 A_H$ als Funktion der Ordnungszahl Z in der 3. und 4. Periode des Systems der Elemente

tronen und n_d die Anzahl der zur Auffüllung der inneren d -Schale fehlenden Elektronen pro Atom (Defektelektronen) für die freien Atome.

Wie der Fall des Pd mit $n_s = n_d = 0$ besonders eindringlich zeigt, müssen die Besetzungszahlen des s - und d -Bandes im kristallinen Zustande von denen

der freien Atome erheblich abweichen, wenn eine endliche elektrische Leitfähigkeit zustandekommen soll. Die endliche Leitfähigkeit kommt im Falle des Pd dadurch heraus, daß sich die *s*- und *d*-Bänder im kristallinen Zustande überlappen, so daß ein Teil der *d*-Elektronen des freien Atoms in das *s*-Band kommt. Dadurch entsteht sowohl im *s*-, wie im *d*-Band eine Elektronenbeweglichkeit.

Wir wollen nun unsere A_H -Messungen benutzen, um an Hand des Zweibändermodelles von Mott⁷⁾ diese Verhältnisse genauer zu untersuchen. Dieses Modell liefert für die Hallkonstante die Formel⁸⁾:

$$A_H = -\frac{c}{eN} \left[\frac{1}{n_s} \left(\frac{\kappa_s}{\kappa} \right)^2 - \frac{1}{n_d} \left(\frac{\kappa_d}{\kappa} \right)^2 \right] \dots, \quad (1)$$

wobei N die Zahl der Atome je cm^3 , $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$ den Zahlwert der Elementarladung in cgs-Einheiten, κ die elektrische Leitfähigkeit und κ_s bzw. κ_d die Anteile der *s*- und *d*-Elektronen am Leitungsvorgang bedeuten.

Im Falle Pd weiß man nur aus magnetischen und Legierungsbeobachtungen (Mott und Jones) sowie Messungen der spezifischen Wärme, daß hier $n_s = 0,5 \dots 0,6$ ist. Bei reinem Pd ist außerdem $n_s = n_d$, weil die Zahl der vorhandenen Elektronen gerade ausreicht, um die *d*-Schale voll zu besetzen. Somit lassen sich in diesem Falle die relativen Leitfähigkeiten κ_s/κ bzw. κ_d/κ aus den beobachteten A_H -Werten nach obiger Formel berechnen. Mit $n_s = n_d = 0,5$ findet man für Pd $\kappa_s/\kappa = 68\%$ und $\kappa_d/\kappa = 32\%$. Diese Verhältniszahlen können durchaus temperaturabhängig sein, wodurch dann eine Temperaturabhängigkeit von A_H nach Formel (1) zustande kommt. Bei Pd ist nach Messungen von Onnes und Beckman⁶⁾ im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs $10^6 A_H = -1385 \text{ cm g}^{-1/2}$. Für diesen Wert findet man: $\kappa_s/\kappa = 88\%$ und $\kappa_d/\kappa = 12\%$.

Im Falle des Pt ist im freien Atom $n_s = n_d = 1$. Im kristallinen Zustande muß bei reinem Pt zwar noch $n_s = n_d$ sein, aber beide brauchen nicht mehr den Wert 1 zu haben. Man kann nun wiederum Formel 1 benutzen, um aus dem gemessenen A_H den Wert von κ_s/κ zu berechnen. Man findet mit $n_s = n_d = 0,5$ (diese Annahme folgt aus magnetischen Messungen): $\kappa_s/\kappa = 55\%$ und $\kappa_d/\kappa = 45\%$ bei Zimmertemperatur.

In beiden Fällen sind also die Defektelektronen trotz des negativen Vorzeichens von A_H noch stark am elektrischen Leitungsvorgang beteiligt, aber der Einfluß der *s*-Elektronen ist überwiegend ($\kappa_s/\kappa > 50\%$).

Im Falle der einwertigen Edelmetalle Ag und Au ist die *d*-Schale beim freien Atom vollständig besetzt. Es ist daher auch für den kristallinen Zustand naheliegend anzunehmen, daß $n_d = 0$ und $n_s \approx 1$. Damit wird $\kappa_s/\kappa = 1$ und Formel (1) liefert den bekannten Ausdruck für freie Elektronen:

$$A_H = -\frac{c}{Ne} \quad (1a)$$

Vergrößert man nur die Anzahl der Defektelektronen, indem man zu Rh oder Ir übergeht, wo je ein Elektron weniger vorhanden ist als zur vollständigen Auffüllung des inneren *d*-Bandes notwendig wäre, so erwartete man einen stärkeren Einfluß der *d*-Elektronen. Die Messungen bestätigen dies und liefern ein positives Vorzeichen von A_H . Nach Formel (1) schließt man auf die Un-

gleichung $\kappa_s/\kappa_d < \sqrt{\frac{n_s}{n_d}}$. Weiter ist $n_d - n_s = 1$. Hier gelingt es nicht, aus der Messung von A_H die Größe κ_s/κ oder κ_d/κ zu berechnen, weil man als weitere Unbekannte n_s oder n_d hat. Setzt man jedoch versuchsweise $n_s = \kappa_s/\kappa = 0$ und $n_d = \kappa_d/\kappa = 1$, so erhält man nach (1) für Rh $10^6 A_H = +855$ und für Ir $10^6 A_H = +895$, also viel zu große positive Werte für A_H . Dies läßt darauf schließen, daß auch bei diesen Metallen noch merklich s -Elektronen am Leitungsvorgang beteiligt sind, die den Absolutwert von A_H verkleinern. Setzt man etwa $n_s = 1$, $n_d = 2$ und ermittelt das Verhältnis von κ_s/κ für Rh und Ir, so findet man sowohl für Rh als auch für Ir $\kappa_s/\kappa = 11\%$, $\kappa_d/\kappa = 89\%$. Die benutzte Annahme $n_s = 1$, $n_d = 2$ stimmt im Falle des Rh mit den Verhältnissen beim freien Atom überein.

Was schließlich den Fall des Ru betrifft, so ist dessen große Hallkonstante nicht ohne weiteres verständlich, weil die Gleichung (1) selbst im Extremfall völlig ausfallender s -Leitung ($n_s = 0$ oder $n_s = 2$) nur $10^6 A_H = +425$ und $n_d = 2$ (nach Tabelle 1) ergeben würde. Eine naheliegende Erklärung sehen wir darin, daß das s -Band fast voll besetzt ist, so daß $n_s^* = 2 - n_s$ gilt, wo $n_s^* < 1$ die Anzahl der Löcher im s -Band bedeutet. Nach Tabelle 1 besteht die Gleichung $n_d - n_s = 2$ oder $n_d + n_s^* = 4$. Die n_s^* -Löcher im s -Band wirken wie Defektelektronen, indem sie positive Beiträge zum Halleffekt liefern. Die Gleichung (1) ist jetzt zu ändern in

$$A_H = + \frac{c}{eN} \left[\left(\frac{\kappa_s}{\kappa} \right)^2 \frac{1}{n_s^*} + \left(\frac{\kappa_d}{\kappa} \right)^2 \frac{1}{n_d} \right] \dots \quad (1b)$$

Für n_s^* ergibt sich aus den gemessenen A_H , indem man $\kappa_d/\kappa = 0$ setzt, also $\kappa_s/\kappa = 1$ für Ru: $n_s^* = 0,386$.

Diese Deutung des hohen Hallkoeffizienten wird gestützt durch den experimentellen Befund an Re mit der extrem hohen Hallkonstanten von $10^6 A_H = +3150$, wo im freien Atom das s -Niveau vollständig besetzt ist. Setzt man $n_s = 0$ und $n_d = 5$, so findet man den niedrigen Wert von $10^6 A_H = +188$. Im anderen Grenzfall $\kappa_s/\kappa = 1$, $\kappa_d/\kappa = 0$ erhält man aus dem gemessenen A_H -Wert für n_s^* den Wert 0,299, der größenordnungsmäßig mit dem entsprechenden Wert 0,386 für Ru übereinstimmt. Es ist wahrscheinlich, daß erst die Berücksichtigung der feineren Struktur des d -Bandes zu einem vollen quantitativen Verständnis der hier diskutierten Zusammenhänge führen wird.

Osmium war bisher außer als Pulver nur in Form von Schmelzperlen erhältlich. Es ist uns erstmals gelungen, Os-Blech durch Pressen und Sintern herzustellen. Jedoch war die Os-Folie bisher noch zu porös, um verlässliche A_H -Werte zu liefern. Die Versuche werden fortgesetzt.

Der Zusammenhang zwischen der Größe und dem Vorzeichen des Hall-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Stellung des Metalles im Periodischen System der Elemente wird durch die Fig. 1 anschaulich erläutert. Sie zeigt, wie in der 4. Periode des Systems der Elemente $10^6 A_H$ von +2200 bei Element 44 (Ru) monoton bis auf -871 bei 47 (Ag) abnimmt; ganz analog sinkt $10^6 A_H$ in der 5. Periode von +3150 bei Element 75 (Re) monoton auf -810 bei 79 (Au).

Zusammenfassung

Messungen der Hallkonstanten an den Platinmetallen werden anhand eines Zweibändermodells des elektrischen Leitungsvorganges gedeutet. Der Hallkoeffizient $10^6 A_H$ fällt in der 4. Periode des Systems der Elemente von +2200 bei Element 44 (Ru) monoton bis auf -871 bei 47 (Ag) und ganz analog in der 5. Periode von +3150 bei Element 75 (Re) monoton auf -810 bei 79 (Au). Dieser Befund entspricht der quantenmechanischen Deutung des anomalen Hall-Effektes insofern, als die Löcher in dem *d*-Band innerhalb einer Periode mit steigender Ordnungszahl zu Gunsten der Elektronen des *s*-Bandes zurücktreten. Die extrem hohen positiven Werte von A_H bei Ru und Re werden gedeutet durch den Einfluß einer verhältnismäßig geringen Zahl von Löchern im *s*-Band mit relativ großer Beweglichkeit.

Diese Untersuchungen wurden durch finanzielle Unterstützung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft ermöglicht, wofür der Arbeitskreis „Halleffekt“ der BWG hiermit verbindlichst dankt.

Literatur

- ¹⁾ G. Aschermann u. E. Justi, Phys. Zs. **43**, 207 (1942).
- ²⁾ E. Justi u. J. Kramer, ebd. **42**, 349 (1941).
- ³⁾ E. Justi, Zs. f. Naturforsch. **4a**, 472 (1949).
- ⁴⁾ P. O. Gehlhoff u. E. Justi, ebd. **4a**, 561 (1949).
- ⁵⁾ P. O. Gehlhoff, E. Justi u. M. Kohler, ebd. **5a**, 16 (1950).
- ⁶⁾ K. H. Onnes u. B. Beckmann, Comm. Leiden Nr. 129a (1912).
- ⁷⁾ N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) **47**, 571 (1935).
- ⁸⁾ E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. (London) **A**, 193, 484 (1948).

Braunschweig, den 15. Mai 1951

Institut für technische Physik und Lehrstuhl
für theoretische Physik der Technischen Hochschule